

**ANTIMICROBIAL GLASS POWDER****Publication number:** JP7291654 (A)**Publication date:** 1995-11-07**Inventor(s):** EMURA YASUSHI; UCHINO TAKASHI; NAGASHIMA YASUKIMI; KONDO TOSHIKAZU**Applicant(s):** NIPPON SHEET GLASS CO LTD**Classification:****- international:** C03C3/064; C03C3/089; C03C4/00; C03C3/062; C03C3/076; C03C4/00; (IPC1-7): C03C4/00; C03C3/089**- European:** C03C3/064; C03C3/089**Application number:** JP19940084744 19940422**Priority number(s):** JP19940084744 19940422Abstract of **JP 7291654 (A)**

**PURPOSE:**To produce borosilicate-based antimicrobial glass powder, containing silver therein and hardly discoloring in addition thereof in a powdery form into an organic material such as a coating resin film or a resin molding or an inorganic material. **CONSTITUTION:**This antimicrobial glass powder has a component comprising 25-60wt.% SiO<sub>2</sub>, 18-60wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-20wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8-30wt.% R<sub>2</sub>O (R is Li, Na or K), 0-20wt.% R'O (R' is Ca, Mg, Zn or Ba), 0.05-2.0wt.% Ag<sub>2</sub>O and 0.1-2.0wt.% total amount of CeO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. The glass powder is used for addition into an organic or an inorganic material.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-291654

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 0 3 C 4/00  
3/089

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-84744	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月22日	(72) 発明者	江村 靖 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72) 発明者	内野隆司 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72) 発明者	長嶋廉仁 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性ガラス粉末

(57) 【要約】

【目的】 コーティング樹脂膜または樹脂成型品その他の有機質材料または無機質材料の中に粉末状で添加したときに、変色しにくい銀入りホウケイ酸塩系抗菌性ガラス粉末を提供すること。

【構成】 重量%で表わして、SiO<sub>2</sub> 25~60、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18~60、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~20、R<sub>2</sub>O 8~30、(R=Li, Na, K)  
R'O 0~20、(R'=Ca, Mg, Zn, Ba)  
Ag<sub>2</sub>O 0.05~2.0、CeO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> 0.1~2.0からなる組成を有する、有機質材料または無機質材料の中に添加するための抗菌性ガラス粉末である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で表わして、

SiO<sub>2</sub> 25~60、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18~60、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~20、R<sub>2</sub>O 8~30、

(R=Li, Na, K)

R'O 0~20、

(R'=Ca, Mg, Zn, Ba)

Ag<sub>2</sub>O 0.05~2.0、CeO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> 0.1~2.0

からなる組成を有する、有機質材料または無機質材料の中に添加するための抗菌性ガラス粉末。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌性ガラス粉末、特に各種の有機質材料または無機質材料の中に添加することにより抗菌作用を付与させることの出来るガラス粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から金属、ガラス、プラスチック、木材等の表面に、抗菌性能を有する無機物質を含んだ有機ないし無機系塗膜を形成し、その塗膜に抗菌力を発揮させる試み、各種の樹脂、繊維に直接抗菌性能を有する無機物質を含ませ、抗菌作用を発揮させる試み、および石膏、モルタル、珪酸カルシウムなどで作られた壁材、天井材、内装材などの建材や各種目地などの内部に抗菌性能を有する無機物質の粉末を混合添加して抗菌性、抗カビ性を付与する試みが提案されている。

【0003】このような抗菌作用を有する無機物質の代表例として、銀イオンを担持させたゼオライトや銀イオンを含有する溶出性ガラスが挙げられる。しかしゼオライトやガラス中に含まれた銀イオンは樹脂等との共存時、太陽光や熱により容易に還元されて金属銀になりやすく、その結果コーティング膜や樹脂が変色（主に褐色に変色）する場合が多かった。そこでこのような銀イオンの還元による変色を抑制するガラスとして、アルカリ含有量の少ないリン酸塩系ガラスが開示されている（特開平4-338129）。しかし一般にリン酸塩ガラスの原料コストはホウケイ酸塩ガラスよりも高く、さらに同濃度の銀イオンを含有している場合、リン酸塩ガラスの抗菌力は、ホウケイ酸塩ガラスの抗菌力よりも弱い。それゆえ銀入りガラスの組成としてはリン酸塩系よりホウケイ酸塩系の方が適していると考えられるが、ホウケイ酸塩系ガラス組成で、銀による変色を抑える為の有効な組成が開発された例は未だなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した事情を鑑み、各種の有機質材料または無機質材料の中に粉末状で添加したときに、変色しにくい銀入りホウケイ酸塩

系抗菌性ガラス粉末の提供を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはガラス組成中に酸化セリウムまたは酸化チタンを加えることで、ガラス中の銀は樹脂等との共存時においても熱または光により容易に金属銀に還元されることなく、イオン状態で安定に存在することを見だし本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、重量%で表わして、

SiO<sub>2</sub> 25~60、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18~60、Al2O<sub>3</sub> 0~20、R<sub>2</sub>O 8~30、(R=Li, Na, K)

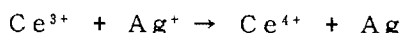
R'O 0~20、(R'=Ca, Mg, Zn,

Ba)

Ag<sub>2</sub>O 0.05~2.0、CeO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>

0.1~2.0からなる組成を有する、コーティング樹脂膜および樹脂成形品中に添加するための抗菌性ガラス粉末である。

【0007】本発明において、このような銀イオンに対する酸化セリウムの効果の詳細は明かではないが、定性的には次のように説明できる。Ag<sup>+</sup>イオンは太陽光照射（主に近紫外線）によって金属Agに還元される。Ce<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>、Ti<sup>4+</sup>イオンはいずれも紫外光～近紫外光を吸収するので、Ag<sup>+</sup>イオンの近傍のCe<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>、Ti<sup>4+</sup>イオンの存在により、Ag<sup>+</sup>イオンの還元は抑制される。このように、酸化セリウムまたは酸化チタンの存在は、太陽光照射によるAg<sup>+</sup>イオンの還元をも抑制する効果があると考えられる。なおCe<sup>3+</sup>とAg<sup>+</sup>の共存時



の反応が長時間の紫外線照射によって起こることが知られている。しかしこの反応は200℃以上の高温で初めて起きるものであるから、通常の使用条件下ではこの反応によるAg<sup>+</sup>イオンの還元の影響はない。

【0008】また特に酸化第二セリウム（CeO<sub>2</sub>）

は、ガラス溶融時に酸化剤として働き銀のイオン化を促進するので、ガラス中のAg<sup>+</sup>イオンをイオン状態で安定に保持する働きが特に強いものと推定される。

【0009】従って酸化セリウムまたは酸化チタンの共存時のAg<sup>+</sup>イオンは、以上述べた効果が相乗的に働き、結果的に容易に還元されにくい状態になっていると考えられ、このことが樹脂等との複合時における変色を抑制する原因になっているものと思われる。

【0010】次に本発明に用いた抗菌性銀入りガラス粉末の組成について詳しく述べる。その組成は重量%で表示してSiO<sub>2</sub> 25~60、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18~60、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~20、R<sub>2</sub>O 8~30、

(R=Li, Na, K)

R'O 0~20、(R'=Ca, Mg, Zn,

Ba)

Ag<sub>2</sub>O 0.05~2.0、CeO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>

0.1~2.0である。このように組成を限定したのは以下の理由による。

【0011】本発明において、 $\text{SiO}_2$  成分はガラスの骨格をなすものであって、その含有率は25~60重量%、好ましくは30~55重量%である。25重量%未満では  $\text{Ag}^+$  イオン及びガラスの成分の溶出量が多すぎて抗菌性ガラス用粉末としての寿命（または耐久性）が極度に短くなる。逆に60重量%を越えると粘性が増大してガラスの溶融が困難になると共に、 $\text{Ag}^+$  イオンの溶出量が少なすぎて抗菌性能が十分でない。 $\text{B}_2\text{O}_3$  はガラス中からの  $\text{Ag}$  イオンの溶出を促進し、かつ  $\text{Ag}^+$  イオン安定化に寄与するもので、18~60重量%、好ましくは20~55重量%である。18重量%未満では  $\text{Ag}^+$  イオンの溶出量が少なすぎて抗菌性能が弱く、かつ金属銀がガラス溶融中に析出しやすい。60重量%を越えるとガラスの溶出量が多すぎて寿命が極端に短くなると共に、これ以上含有させても  $\text{Ag}^+$  イオン安定化にはあまり効果がない。

【0012】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は必須成分ではないが、ガラスの溶出し過ぎを抑制し、 $\text{Ag}^+$  イオン安定化に寄与するもので、0~20重量%、好ましくは1~10重量%である。20重量%を越えるとガラスの溶出量が少なすぎて抗菌性能が弱くなりまた粘性が増大してガラスも溶融しにくい。

【0013】 $\text{R}_2\text{O}$ （ここで  $\text{R}$  は  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$  を表す）はガラスの溶融と溶出を促進するもので、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、および  $\text{K}_2\text{O}$  の合計の含有量は8~30重量%、好ましくは10~20重量%である。8重量%未満では溶出促進の効果が少なく、30重量%を越えるとガラスの溶出量が多すぎて耐久性に乏しい。

【0014】 $\text{R}'\text{O}$ （ここで  $\text{R}'$  は  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ba}$  を表す）は必須成分ではないが、 $\text{R}_2\text{O}$  と同じくガラスの溶融と溶出を促進するものであり、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、および  $\text{BaO}$  の合計量は0~20重量%、好ましくは0~10重量%である。20重量%を越えると、 $\text{R}_2\text{O}$  との併用でガラスの溶出量が多くなりすぎて耐久性に乏しくなる。

【0015】 $\text{Ag}_2\text{O}$  はガラス中で  $\text{Ag}^+$  イオン となる抗菌性に必須の成分で、0.05~2.0重量%、好ましくは0.1~1.0重量%である。0.05重量%未満では  $\text{Ag}^+$  イオンの溶出が抑制されて抗菌性に乏しく、2.0重量%を越えると抗菌性が少なくかつ変色の原因となる金属銀の析出がかなり多くなるだけでなく、かつガラス製造に要する費用も高価になる。

【0016】 $\text{CeO}_2$  および  $\text{TiO}_2$  は  $\text{Ag}^+$  イオンの還元を抑制するのに必須の成分で、その合計で0.1~2.0重量%、好ましくは0.25~1.0重量%である。0.1%未満では  $\text{Ag}^+$  イオンの安定化が十分でなく、2.0%を越えると  $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  によるガラスの黄色着色が顕著になると共に、ガラス製造に要する費用も高価になる。また  $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$  など

のハロゲンはガラス中で  $\text{Ag}$  と反応してハロゲン化銀となり、金属銀に還元されやすくなるので、不純物として含まれる以外ではできるだけ含有しないことが好ましい。

【0017】本発明の抗菌性銀入りガラス粉末の粒径は、あまり大き過ぎると相対的に表面積が小さくなって抗菌性が小さくなり、逆に粒径があまり小さくしても抗菌性はある程度以上には大きくなり粉砕作業に手間がかかるので、ガラス粉末の平均粒径は2~200  $\mu\text{m}$  の範囲内にあることが好ましい。

【0018】また抗菌性銀入りガラス粉末は、通常は、コーティング樹脂膜または樹脂成型品その他の有機質材料または無機質材料の中に1~50重量%含有されるように添加される。

【0019】

【実施例】以下に本発明によるガラス粉末の、変色試験及び抗菌試験の実施例について述べる。

#### 実施例1

$\text{SiO}_2$  35重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  15重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  50重量%からなる混合物 100重量部に対して  $\text{Ag}_2\text{O}$  を 1.0重量部、 $\text{CeO}_2$  0.5重量部添加した原料を、電気炉にて1100~1300℃、2時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38~105  $\mu\text{m}$  に粉砕したものを実施例1の試料とした。このガラス粉末に関し、以下の変色及び抗菌試験を行った。

#### 【0020】（変色試験）

##### 1. 光変色試験

ガラス粉末試料を市販の架橋反応型オルガノポリシロキサン系コーティング剤（アトム化学塗料株式会社製アトムセラジオン#300。固形分29重量%）に1:0.1の重量比で混合し、抗菌性コーティング剤を調製した。本コーティング剤をエアースプレーにて直径が約0.8  $\mu\text{m}$  のガラス繊維を湿式抄造して作った厚み約0.5mmのガラス繊維不織布を用いたエアフィルター（5cm×5cm）の表面に吹き付け、全膜厚約15  $\mu\text{m}$  のコーティング膜を作成し、試験片とした。本試験片をサンシャインウェザーメーターにて350時間光照射し、その後のコーティング膜の色調変化を観察した。その結果を表に示す。表に示すように本試験片は太陽光照射による変色がないことがわかった。

##### 【0021】2. 熱変色試験

ガラス製ピーカーにポリエチレン樹脂粉末2gとガラス粉末試料2gを添加、よく混合した後200℃に加熱して、樹脂の変色を観察した。その結果を表に示す。表に示すように本試験片は樹脂との混合、加熱による変色が少ないことがわかった。

#### 【0022】（抗菌試験）

##### 1. 試料作成

ガラス粉末試料1重量部に対し、アルミナ粉末を10重量部の割合で混合する。これを直径12.2mmの円柱（厚み約1.5mm）に約100kgf/cmの圧力でプレス成形し、抗菌試験

用の試験片とする。

【0023】2. 使用菌株

かび

(a) *Aspergillus niger*

(b) *Cladosporium cladosporioides*

(c) *Penicillium funiculosum*

細菌

(d) *Escherichia coli* (大腸菌)

(e) *Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌)

【0024】3. 試験方法

かび

グルコース・ペプトン・寒天培地上に、抗菌試験用の試験片を静置しその上から  $1 \times 10^5$  個/ml となるように調製した孢子懸濁液をガラス製噴霧器にて約1ml噴霧した。これを28℃、7日間恒温槽中で培養し試験片の周囲\*

表

試験項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
変色試験					
光照射	変化無し	変化無し	顕著に褐色変	顕著に褐色変	変化無し
樹脂との					
加熱	極わずかに黄変	極わずかに黄変	顕著に黄変	顕著に黄変	変化無し
抗菌試験(ハロー幅mm)					
<i>Aspergillus niger</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下
<i>Penicillium funiculosum</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下
<i>Escherichia coli</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下
<i>Staphylococcus aureus</i>	10以上	10以上	10以上	10以上	2以下

【0027】表に示すように抗菌効果については後に述べる比較例1と同等であることがわかった。このことはCeO<sub>2</sub>を添加してもAg<sup>+</sup>イオンの抗菌効果は妨げられないことを示している。

【0028】実施例2

SiO<sub>2</sub> 50重量%、Na<sub>2</sub>O 10重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40重量%からなる混合物100重量部に対してAg<sub>2</sub>Oを1.0重量部、CeO<sub>2</sub> 1.0重量部添加した原料を、電気炉にて1100～1300℃、2時間熔融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38～105μmに粉碎したものを実施例1の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例1と同様の変色及び抗菌試験を行った。本実施例でも太陽光照射、及び樹脂との混合、加熱による変色が少なく、かつ抗菌力の強いガラス粉末が出来たことがわかつ

\*に出来た生育阻止帯(ハロー)の幅を観察した。その結果を表に示す。但しハローの幅W(mm)は以下によって定める。

$$W = (T - D)/2$$

T: 試料とハローを併せた全体の直径(mm)

D: 試料の直径(mm)

【0025】細菌

標準寒天培地上に、試験片を静置しその上から  $1 \times 10^6$  個/ml となるように調製した菌液をガラス製噴霧器にて約1ml噴霧した。これを恒温槽中37℃、2日間培養し試験片の周囲に出来た生育阻止帯(ハロー)の幅を観察した。その結果を表に示す。その結果を表に示す。

【0026】

【表1】

た。

【0029】比較例1

SiO<sub>2</sub> 35重量%、Na<sub>2</sub>O 15重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50重量%からなる混合物100重量部に対してAg<sub>2</sub>Oを1.0重量部、CeO<sub>2</sub> 0.03重量部添加した原料を、電気炉にて1100～1300℃、2時間熔融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38～105μmに粉碎したものを実施例1の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例1と同様の変色及び抗菌試験を行った。本実施例のサンプルは抗菌力では実施例1と同等であるものの、太陽光照射、及び樹脂との混合・加熱による変色が顕著であることがわかった。

【0030】比較例2

実施例1の組成からCeO<sub>2</sub>分を除いた原料を、電気炉

にて1100~1300℃、2時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38~105 $\mu$ mに粉碎したものを比較例1の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例1と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。変色試験の結果CeO<sub>2</sub>を含まない本組成のガラスは、抗菌力では実施例1と同等であるものの、光照射及び樹脂との混合による変色が顕著であることがわかった。

#### 【0031】比較例3

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 74.85重量% (50モル%)、MgO 18.70重量% (44モル%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.45重量% (6モル%) からなる混合物100重量部に対してAg<sub>2</sub>Oを1.0重量部添加した原料を、電気炉にて1100~1300℃、2時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38~105 $\mu$ mに粉碎したものを比較例2の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例1と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。表に示すように本組成のリン酸塩ガラスは、光照射および樹脂添加による変色はないが、抗菌力においてハウケイ酸塩系ガラスに劣ることがわかった。

#### 【0032】実施例3

SiO<sub>2</sub> 35重量%、Na<sub>2</sub>O 15重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50重量%からなる混合物100重量部に対してAg<sub>2</sub>Oを1.0重量部、TiO<sub>2</sub> 0.5重量部添加した原料を、電気炉にて1100~1300℃、2時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38~105 $\mu$ mに粉碎したものを実施例1の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例1と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。本実施例でも太陽光照射、及び樹脂との混合・加熱による変色が少なく、かつ抗菌力の強いガラス粉末が出来たことがわかった。

#### 【0033】実施例4

SiO<sub>2</sub> 50重量%、Na<sub>2</sub>O 10重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40重量%からなる混合物100重量部に対してAg<sub>2</sub>Oを1.0重量部、TiO<sub>2</sub> 1.0重量部添加した原料を、電気炉にて1100~1300℃、2時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38~105 $\mu$ mに粉碎したものを実施例1の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例1と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。本実施例でも太陽光照射、及び樹脂との混合・加熱による変色が少なく、かつ抗菌力の強いガラス粉末が出来たことがわかった。

#### 【0034】実施例5

SiO<sub>2</sub> 35重量%、Na<sub>2</sub>O 15重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50重量%からなる混合物100重量部に対してAg<sub>2</sub>Oを1.0重量部、CeO<sub>2</sub> 0.3重量部、TiO<sub>2</sub> 0.3重量部添加した原料を、電気炉にて1100~1300℃、2時間溶融後急冷させガラス化させた後、ボールミルにて粒径38~105 $\mu$ mに粉碎したものを実施例1の試料とした。このガラス粉末に関し、実施例1と同様の抗菌及び変色試験を行った。その結果を表に示す。本実施例でも太陽光照射、及び樹脂との混合・加熱による変色が少なく、かつ抗菌力の強いガラス粉末が出来たことがわかった。

#### 【0035】

#### 【表2】

表(続き)

試験項目	実施例3	実施例4	実施例5
変色試験			
光照射	変化無し	変化無し	変化無し
樹脂との			
加熱	極わずかに黄変	極わずかに黄変	極わずかに黄変
抗菌試験(ハロー幅mm)			
Aspergillus			
niger	10以上	10以上	10以上
Cladosporium			
cladosporioides	10以上	10以上	10以上
Penicillium			
funiculosum	10以上	10以上	10以上
Escherichi coli	10以上	10以上	10以上
Staphylococcus			
aureus	10以上	10以上	10以上

#### 【0036】

【発明の効果】以上説明したように本発明の抗菌性ガラス粉末は、コーティング樹脂膜または樹脂成型品の中に粉末状で添加したときに、太陽光照射及び加熱に伴う変色がほとんどなく、かつ従来提案されていた難変色樹脂添加用リン酸塩ガラスよりも抗菌力に優れているという利点がある。

フロントページの続き

(72)発明者 近藤敏和

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内